

Japanese Patent No. HEI 8-3635 B

Publication date: January 17, 1996

Applicant: ROHM AND HAAS CO LTD

Title: NEGATIVE PHOTORESIST COMPOSITION AND NEGATIVE IMAGE
5 FORMING METHOD

[Claims]

[Claim 1] A negative photoresist composition comprising an
acid setting resin system containing an alkali-soluble
10 phenolic resin, aminoplast, and a halogenated organic photo
acid-generating compound, wherein the halogenated organic
photo acid-generating compound is contained in an amount of
0.1 to 10 % by weight in the photoresist composition,
selectively absorbs actinic rays in the range of 210 to 299
15 nm, has compatibility with the acid setting resin system,
is developable in a basic aqueous solution, and capable of
generating a halogen acid when the composition is
irradiated with far UV rays so that the acid setting resin
system is cross-linked to form a thermally stable negative
20 image under heating.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平8-3635

(24) (44) 公告日 平成8年(1996)1月17日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/038	5 0 5		
	7/004	5 0 3		
	7/029			
	7/40	5 0 1		

発明の数4 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願昭62-4214	(71) 出願人	999999999 ローム アンド ハース コンパニー アメリカ合衆国ペンシルバニア州19106- 2399 フィラデルフィア, インディペンデ ンス モール ウェスト 100
(22) 出願日	昭和62年(1987)1月13日	(72) 発明者	ウェイン エドモンド フィーリー 米国 19046 ペンシルヴァニア州 レイ ダル リンズィー レーン 1172
(65) 公開番号	特開昭62-164045	(74) 代理人	弁理士 千田 稔 (外1名)
(43) 公開日	昭和62年(1987)7月20日		
(31) 優先権主張番号	8 1 8 4 3 0		
(32) 優先日	1986年1月13日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
		審査官	安田 佳与子
		(56) 参考文献	特開 昭49-49703 (J P, A) 特開 昭49-110781 (J P, A) 特開 昭59-116744 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 ネガフォトレジスト組成物およびネガ画像の形成方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ可溶性フェノール樹脂、アミノプラスト及びハロゲン化有機フォト酸発生化合物を含む酸硬化性樹脂系からなるネガフォトレジスト組成物であつて、該ハロゲン化有機フォト酸発生化合物は、該フォトレジスト組成物中に0.1~10重量%含有され、210~299nmの範囲の化学線を選択的に吸収するものであり、該酸硬化性樹脂系に相溶性であり、塩基性水性溶液中で現像可能であり、昇温下で熱安定性ネガ画像を形成するよう酸硬化性樹脂系を架橋させるために遠紫外線で照射した際ハロゲン酸を発生できるものである、前記ネガフォトレジスト組成物。

【請求項2】 フォト酸発生剤が遠紫外線の照射量が10mJ/cm²以上である場合に、組成物中に0.1~10重量%の濃度で存在している特許請求の範囲第1項記載のネガフォ

2

トレジスト組成物。

【請求項3】 フォト酸発生剤が遠紫外線の照射量が10mJ/cm²以上の場合において、組成物中に0.1~5重量%の範囲で存在している特許請求の範囲第2項記載のネガフォトレジスト組成物。

【請求項4】 フォト酸発生剤が

1,1-ビス [p-クロロフェニル] -2,2,2-トリクロロエタン;

1,1-ビス [p-メトキシフェニル] -2,2,2-トリクロロエタン;

1,2,5,6,9,10-ヘキサプロモシクロドデカン;

1,10-ジプロモデカン;

1,1-ビス [p-クロロフェニル] -2,2-ジクロロエタン;

4,4'-ジクロロ-2-(トリクロロメチル)ベンズヒ

3

ドロールまたは1,1-ビス (クロロフェニル) 2,2,2-トリクロロエタノール;
ヘキサクロロジメチルスルホン;
2-クロロ-6- (トリクロロメチル) ピリジン;
0,0-ジエチル-0- (3,5,6-トリクロロ-2-ピリジル) ホスホロチオエート;
1,2,3,4,5,6-ヘキサクロロシクロヘキサン;
N (1,1-ビス [p-クロロフェニル] -2,2,2-トリクロロエチル) アセトアミド;
トリス [2,3-ジブロモプロピル] イソシアヌレート;
1,1-ビス [p-クロロフェニル] -2,2-ジクロロエチレン;
およびこれらの異性体、類似体、同族体および残留化合物からなる群から選択されたハロゲン化有機化合物である特許請求の範囲第1項記載のネガフォトレジスト組成物。

【請求項5】フォト酸発生剤が1,1-ビス [p-クロロフェニル] -2,2,2-トリクロロエタン、1,1-ビス [p-メトキシフェニル] -2,2,2-トリクロロエタン、1,1-ビス [p-クロロフェニル] -2,2,2-トリクロロエタノール、トリス [2,3-ジブロモプロピル] イソシアヌレートおよびこれらの異性体、類似体、同族体および残留化合物からなる群から選択されたものである特許請求の範囲第4項記載のネガフォトレジスト組成物。

【請求項6】 (1) アルカリ可溶性フェノール樹脂、アミノプラスチック及びフォト酸発生剤を含む酸硬化性樹脂系からなるフォトレジスト溶液であって、該フォト酸発生剤は、該フォトレジスト組成物中に0.1~10重量%含有され、210~299nmの範囲の化学線を選択的に吸収するものであり、該酸硬化性樹脂系に相溶性であり、塩基性水溶液中で現像可能である、前記フォトレジスト溶液を基体表面に塗布し、

(2) 塗布されたフォトレジスト溶液を90℃でソフトベークして塗膜を形成し、

(3) 塗膜の照射該当部分を遠紫外線スペクトルの化学線源で照射し、

(4) 塗膜の照射されなかった部分を塩基性水性現像液で現像し、さらに

(5) 照射された塗膜を高い温度まで加熱して、200℃を超える温度でも熱安定性を示すネガ画像を形成することからなる、表面にネガ画像を形成する方法。

【請求項7】アルカリ可溶性フェノール樹脂、アミノプラスチック酸硬化性樹脂及びフォト酸発生化合物からなるネガフォトレジスト組成物であって、フォト酸発生化合物は該フォトレジスト組成物中に10~50重量%含有され、X線領域の化学線を吸収するものであり、該酸硬化性樹脂系に相溶性であり、塩基性水性溶液で除去可能であり、昇温下で熱安定性ネガ画像を形成するよう、酸硬化性樹脂系を架橋させるために遠X線に照射した際酸を発生できるものである、前記ネガフォトレジスト組成物。

4

【請求項8】酸硬化性樹脂と、

1,1-ビス [p-クロロフェニル] -2,2,2-トリクロロエタン;

4,4-ジクロロ-2- (トリクロロメチル) ベンズヒドロール;

0,0-ジエチル-0- (3,5,6-トリクロロ-2-ピリジル) ホスホロチオエート;

1,2,3,4,5,6-ヘキサクロロシクロヘキサン (B-異性体);

10 N (1,1-ビス [p-クロロフェニル] -2,2,2-トリクロロエチル) アセトアミド;

トリス [2,3-ジブロモプロピル] イソシアヌレート;
および

トリス [2,3-ジクロロプロピル] ホスフェート

からなる群から選択されたフォト酸発生剤の10重量%以上からなる特許請求の範囲第7項記載のネガフォトレジスト組成物。

【請求項9】 (1) アルカリ可溶性フェノール樹脂、アミノプラスチック酸硬化性樹脂系及び適当なX線感受性フォト酸発生化合物からなるフォトレジスト溶液であって、該フォト酸発生化合物は該フォトレジスト溶液中に少なくとも10重量%含有され、該フォトレジストに相溶性であり、塩基性水性溶液中で現像可能である、フォトレジスト溶液を基体表面に塗布し、

(2) 塗布されたフォトレジスト溶液を90℃でソフトベークして塗膜を形成し、

(3) 塗膜の照射該当部分をX線源で照射し、

(4) 塗膜の照射されなかった部分を塩基性水性現像液で現像し、さらに

30 (5) 照射された塗膜を高い温度まで加熱して、200℃を超える温度でも熱安定性を示す高分解能のネガ画像を形成することからなる、0.2~1μmの分解能を有する熱安定性ネガ画像の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、1984年6月1日付で米国特許庁に提出された本発明者による係属中の「熱安定性ポリマー画像およびその製造法」(「Thermally Stable Polymer Images and Processes」)という名称の米国特許出願第616,518号に関連するものである。さらに本発明は、同日提出の「マイクロプラスチック構造物およびその製造法」(「Microplastic Structures and their method of Manufacture」)という名称の本発明者による特許出願に関連するものである。

本発明では、例えば遠紫外線やX線のような特定のタイプの短波活性化放射線に対してすぐれた感光性を有する特定の公知ハロゲン化有機化合物が、表面上に水性現像できるネガ画像を製造するのに利用することができることを発見したものである。さらに詳しくは、これらの50 フォト酸発生剤は、水性で現像できて、熱安定性で、高

5

分解能のネガ画像をつくるため、酸硬化性樹脂系およびこのような樹脂系を含有している感光性コーティング溶液との組合せで使用する事ができる。

〔従来の技術〕〔発明が解決しようとする問題点〕

環化ゴムをベースとし、ダイアジド増感剤を含有しているネガ作用で液状タイプの写真レジスト組成物は周知であり、通常印刷版画像を製造するためのリソグラフィ用途に使用されている。しかしながら、例えばシリコンウエハ上にマイクロサイズの画像を形成するといったようなマイクロ電子工学的用途においてこれらを商業ベースで利用しようとする場合、いくつかの技術的問題があり、その利用は限られている。その場合の問題点としては、特に表面処理とか他の処理工程を経ることなしに基体表面上に均一性および接着性のすぐれた高品質のピンホールのない塗膜を得ることが困難であること、種々のマイクロ電子工学的用途において必要とされる画像を得るには熱安定性および分解能が不足していること、とりわけ、ネガ画像に現像するのに有機溶媒を必要とすること等が挙げられる。

例えば、慣用のネガ作用写真レジストはポリイソブレンや環化ゴムのようなゴム状熱可塑性ポリマーを使用し、この場合、現像には有機溶媒を使用する必要がある。このようなネガレジストを現像した場合、露光された熱可塑性物質が有機溶媒現像液中で膨潤してしまう。従って、画像の分解能は低下し、場合によっては画像がゆがみ、使用できなくなってしまう。さらに有機溶媒現像液は環境上、健康上有害でありさらには引火性の点でも望ましくない。

「DCOPA」は、グリシジルメタクリレートおよび2,3-ジクロロプロピルメタクリレートを含有しているコポリマーである。この物質はSPIE第537巻（1985年発行）の57～58頁に載っているB. Fay, L. Tai, およびD. Alexanderによる論文「Recent Printing and Registration Results with X-Ray Lithography」（X線リソグラフィによる最近の印刷および印合せ技術）中においてX線感光性写真レジスト物質であることが報告されている。DCOPAは柔軟なラバー状物質で100℃以下程度の低い温度で軟化し、最近のウエハ製造に採用されているプラズマエッチング条件下での耐久性が充分でない。脂肪族ポリマー材料においては、プラズマエッチングの際の耐久性の点が固有な問題とされてきている。

ノボラック含有写真レジスト材料は実質的に芳香族物質からなるものであり、すぐれた耐プラズマエッチング性を有するものであるが熱安定性は劣り、X線とか他の短波長放射線に対して感受性に劣る。

従ってマイクロリソグラフィ技術分野では、短波長活性放射線に対して感受性があり、すぐれた分解能と熱安定性、さらには耐プラズマエッチング性のすぐれた改良写真レジストの開発が試みられてきている。

本発明者は係属中の米国出願第616,518号中において

6

て、水性現像できる熱安定性のすぐれた画像を形成するために、酸硬化樹脂系と近紫外線スペクトル内で有用なフォトリソ酸発生剤を含有している。両用の、即ちポジまたはネガ感光性組成物について述べた。この両用の感光性組成物を使用すれば、ノボラック樹脂から製造されたような従来の写真レジスト組成物を用いて形成される画像よりも、実質的にさらに熱安定性のすぐれた画像が得られる。本発明者による上記の先の発明の両用感光性組成物に使用されるフォトリソ酸発生剤は、波長が300～500nm、特に365nmの近紫外線（近UV）に対して感受性のあるものに制限されていた。例えばジアゾナフトキノン類といったようなこの種の近紫外線フォトリソ酸発生剤は、その感光性組成物が近紫外線に曝された際にインデンカルボン酸といった弱いカルボン酸を生ずる。このようなフォトリソ酸発生剤は、通常、感光性組成物中に感光性組成物の全固形分基準で10～30重量%の濃度で存在する。しかしながら本発明者による先の発明の酸硬化性樹脂系との組合せで使用されるカルボン酸フォトリソ酸発生剤は、210～300nmの遠紫外線（遠UV）特に254nmといった短波長に対しては感光性を示さなかった。

米国特許第3,692,560号、同第3,697,274号、同第3,890,152号および同第4,404,272号に記載されているように、近紫外線で露光した際、塩化水素酸といったような強い無機酸を発生する化合物は、ポジおよびネガの両方の熱安定性画像を水性現像するために酸硬化性樹脂と一緒に使用するのに適当でないことが知られている。

〔問題点を解決するための手段〕

上記から明らかなように本発明の一つの目的は、感光性組成物を提供することであり、さらに詳しくは、マイクロ電子工学的用途に使用するのに適した水性現像可能な、熱安定性のすぐれた、高分解能のネガ画像製造用の、酸硬化性樹脂系との組合せで使用する事のできる、遠紫外線やX線のような短波長放射線に対して感光性を示すフォトリソ酸発生剤に関するものである。

本発明者は、特定の選択されたハロゲン化有機化合物が、遠紫外線および他の短波長化学線に対してすぐれた感受性を示すことを発見した。

高分解能を持ち、熱安定性のある、水性現像可能なネガ画像を表面に形成するために、その組合せが感光性組成物に使用できるよう、これらのフォトリソ酸は、酸硬化樹脂と混和性があり、低濃度で架橋を促進するものである必要がある。

熱安定性、高分解能のある水性現像可能なネガ画像を表面に形成するため酸硬化性樹脂系と組合せるのに有用なフォトリソ酸発生剤は、広範囲のハロゲン化有機化合物から実質的に選択した。

本発明において有用なフォトリソ酸発生剤は、いくつかの性能基準に合致しなければならない。即ち

(1) フォトリソ酸発生剤は、露光または加熱時に酸硬化性樹脂系の架橋を促進するのに十分な濃度において、目的

7

とする酸硬化性樹脂系を含有している感光性コーティング溶液中に溶解するかまたはこの溶液と均一な溶液を形成するものでなくてはならない。

(2) フォト酸発生剤は、このレジストをウエファ表面に塗布する際、酸硬化性樹脂系から相分離してはならない。

(3) フォト酸発生剤は、化学線で活性化した場合、適当な塩基性水溶液現像液を使用して除去できるものでなくてはならない。

(4) フォト酸発生剤は、選択露光放射線に曝されない時は酸硬化性樹脂と反応しないものでさらに基体表面自体とも反応しないものでなくてはならない。

(5) フォト酸発生剤は、基体表面上に塗布された酸硬化性樹脂を含有している感光性塗膜の接着性、均一性、および品質に悪影響を持たないものでなくてはならない。

(6) フォト酸発生剤は、遠紫外線または他の短波長放射線に露光された時および或は高い温度まで加熱された時、感光性塗膜中で酸硬化性樹脂の架橋を促進させることができるものであつて、一方周囲温度で早期の架橋反応を促進するものであつてはならない。

(7) フォト酸発生剤は、形成されたネガ画像が200℃を超える温度でも熱安定性を保つことができる程度まで、酸硬化性樹脂の硬化を促進することができるものでなくてはならない。

(8) フォト酸発生剤は、感光性組成物が貯蔵安定性のあるものであるよう、露光放射線以外の放射線に対しては感受性のないものでなくてはならない。

(9) フォト酸発生剤は、ソフトベーキングの間レジストから実質的に蒸発するものであつてはならない。

(10) フォト酸発生剤は、「ソフトベーキング」の間に酸を発生しない程度の熱安定性を持つものでなくてはならない。

化学線に露光した際、ハロゲン酸を発生することのできるものであれば、ハロゲン置換基を持つ有機化合物はすべて、フォト酸発生剤として利用できる潜在的候補者であることが知られている。或るハロゲン化合物が潜在的に遠紫外線フォト酸発生剤として有用であるかどうかを決定するため、市販されているハロゲン置換有機化合物のいくつかについて吸収スペクトルを調べた。一般にはDDTとして知られている1,1-ビス[p-クロロフェニル]-2,2,2-トリクロロエタンおよびその異性体、類似体、同族体および残留化合物は、殺虫剤として以前から使用されているので、これについての文献は多数存在する。例えばH. C. A. Van Beck等による「Ind. Eng. Chem. Press Res. Dev」の21巻123~125頁(1982年発行)およびL. L. Miller等による「J. Org. Chem.」38巻340頁(1973年)を参照するとよい。本発明者はDDTが250nm付近に最大吸収を持つことを発見した。この波長は、マイクロ電子工学的画像形成装置で使用されている水銀ランプによつて発

8

生する遠紫外線に極めて近いものである。従つて本発明者は、2重量%のDDTと、20重量%のCymel 303アミノプラストと80重量%の市販の活性水素含有クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂からなる酸硬化性樹脂系をShipley Microposit Thinner溶媒中に溶かした溶液をつくつた。DDTはこの酸硬化性樹脂組成物と均一な溶液をつくつた。次にこの溶液を、スピコーティングによつて、シリコンウエファ上に塗布し、この塗膜を90℃で30分間加熱し(即ちソフトベーキングし)、溶媒を揮発させ、厚さ1~1.5μmの高品質の塗膜をつくつた。この塗膜に、250nmの波長の遠紫外線源から標準金属化石英フォトマスクを通して10ミリジュール/平方センチメートル(mJ/cm²)の照射量となるように露光を行つた。露光後、ウエファを90℃で30分間ベーキングした。露光を受けなかった帯域は塩基性水溶液現像液を使用して洗い流し、得られた画像を調べ、徐々に段階的に300℃の温度まで加熱した。この工程中に画像の品質および分解能を調べた。高分解能の、熱安定性のすぐれた画像が保たれていることを確認した。

次に、上記したようなスクリーニング法によつて水で現像することのできる熱安定性のすぐれたネガ画像を製造するため、酸硬化性樹脂系との組合せで化学的に関連のあるハロゲン化有機化合物が遠紫外線に感受性があるかどうか、そしてフォト酸発生剤として作用するのに必要とされる他の性能基準に合うかどうかを検討した。その結果、ハロゲン化有機化合物の吸収スペクトルと、その化合物の遠紫外線に対する感受性および酸硬化性樹脂系との共用性との間に関連があることがわかつた。ハロゲン化合物の最大吸収が、慣用の石英容器とスペクトル分析器を使用して測定することのできる最低波長の210nmと、そして299nmとの間にあれば、この化合物は、その吸収最大領域が慣用の画像形成装置によつてつくられた遠紫外線に十分に近いので潜在的遠紫外線フォト酸発生剤といえる。上記のような方法によつてこの範囲に最大吸収を持つハロゲン化有機化合物について調べた。このハロゲン化有機化合物を5重量%の濃度で使用し、この潜在フォト酸発生剤と酸硬化性樹脂を含有している感光性組成物から形成された塗膜に254nmの遠紫外線を10mJ/cm²の照射量で照射した。210~299nmの範囲内の遠紫外線に対して低レベルの吸収感受性しか示さなかつた、潜在的に有用なハロゲン化有機化合物のうちのいくつかは、テストの濃度、波長および照射量で硬化性樹脂系とのフォト酸発生剤として有用であることがわかり、一方同様の吸収スペクトル最大値(低吸光率)を持つ他の潜在的な有用なフォト酸発生剤は、酸硬化性樹脂系に対するフォト酸発生剤として使用するのに適さないことがわかつた。従つて一つのハロゲン化有機化合物の吸収スペクトルは潜在的に有用なフォト酸発生剤を確認することのできるにすぎず、そのハロゲン化有機化合物が、水性現像できる高分解能の熱安定性のすぐれた画像を遠紫外

線で形成する際の酸硬化性樹脂との組合せで利用できるかどうかを予知するのに用いることはできない。例えば、ある種のハロゲン化有機化合物はマイクロ平版として調和のとれた使用可能なネガ画像を生ずるのには蒸気圧が高すぎたりする。例えばクロロホルムは、塗布した塗膜から溶媒を除くためのソフトベーキング（90℃で30分間）の際に、かなり揮発する。そのため、塗膜中に残っているクロロホルムの最終濃度が、塗膜全体に均一に酸硬化反応を十分に促進するのには低くなりすぎてしまう。さらに、わずかな塗膜厚さのちがいが、塗膜内におけるフォトリソ発生剤の濃度の差を引き起こし形成された画像の架橋の程度に差が生じ表面上に不調和な分解能（ライン幅）を生じてしまう。他の或る潜在的に有用な有機化合物は熱安定性が低く、塗膜から溶媒を除去するためのソフトベーキング工程の間に酸が発生してしまう。フォトリソ発生剤がソフトベーキング工程で酸を生じてしまうと、酸硬化性樹脂系は早期に架橋してしまう。早期架橋が起ると、表面に架橋ずみの画像にならない塗膜ができてしまう。

従って、本発明において酸硬化性樹脂系との組合せで使用するのに有用なフォトリソ発生剤は、塗膜のソフトベーキング際にフォトリソ発生剤の実質的な揮発が生じないような低い蒸気圧を持つものであつて、またソフトベーキングの際の十分な耐早期活性化性を持つものでなければならない。

感光性組成物中に5重量%以下の濃度で使用し、10mJ/cm²の照射量で遠紫外線に曝した際、高分解能の、熱安定性のすぐれた、水性現像できるネガ画像を形成するために、酸硬化性樹脂系との組合せでフォトリソ発生剤として使用するのに適した多数のハロゲン化有機化合物を見出した。このような遠紫外線用フォトリソ発生剤の例を挙げれば下記の通りである。

1,1-ビス [p-クロロフェニル] - 2,2,2-トリクロロエタン (DDT) ;

1,1-ビス [p-メトキシフェニル] - 2,2,2-トリクロロエタン ;

1,2,5,6,9,10-ヘキサブロモシクロデカン ;

1,10-ジブロモデカン ;

1,1-ビス [p-クロロフェニル] - 2,2-ジクロロエタン ;

4,4' - ジクロロ - 2- (トリクロロメチル) ベンズヒドロールまたは1,1-ビス [クロロフェニル] - 2,2,2-トリクロロエタノール (Kelthane®) ;

ヘキサクロジメチルスルホン ;

2-クロロ - 6- (トリクロロメチル) ピリジン ;

0,0-ジエチル - 0- (3,5,6-トリクロロ - 2-ピリジル) ホスホロチオエート (Dursbar®) ;

1,2,3,4,5,6-ヘキサクロシクロヘキサン ;

N (1,1-ビス [p-クロロフェニル] - 2,2,2-トリクロロエチルアセトアミド ;

トリス [2,3-ジブロモプロピル] イソシアネレート ;
2,2-ビス [p-クロロフェニル] - 1,1-ジクロロエチレン ;

およびこれらの異性体、類似体、同族体および残留化合物である。

ここで言う「残留化合物」とはハロゲン化有機化合物の合成の間に生じた密接に関連のある不純物または他の態種を含有することを意味するものであつて、これらは上記ハロゲン化有機化合物を主成分として含有している市販製品中に少量で存在していてもよい。残留化合物は、例えば米国特許第2,812,280号中に記載されているように、本発明の技術分野において公知のものである。

好ましい遠紫外線用フォトリソ発生剤は遠紫外線の照射量が10mJ/cm²である場合、約0.1重量%のような低濃度で、酸硬化性樹脂系との組合せで有効に作用するようなものである。好ましい遠紫外線用フォトリソ発生剤は、DDT、Methoxychlor、Kelthaneおよびトリス (2,3-ジブロモプロピル) - イソシアネレートである。

遠紫外線を用いて熱安定で、水性現像可能なネガ画像を形成するのに有用なハロゲン化有機化合物を評価および選択するのに加えて、本発明者はX線照射を用いて、これらのフォトリソ発生剤を酸硬化性樹脂と組合せて、水性現像可能で、熱安定なネガ画像を形成するのに用いることができるかどうかを調べた。後述する実施例はX線照射およびネガ画像形成についての実験の結果を示す。

遠紫外線フォトリソ発生剤として有用であることがわかつているフォトリソ発生剤のうちのいくつかは、X線フォトリソ発生剤として有用でないことがわかり、二つの化合物、即ちトリス [2,3-ジクロロプロピル] ホスフェートおよびトリス [2-クロロエチル] ホスフェートは、遠紫外線フォトリソ発生剤としては有用ではないが、X線フォトリソ発生剤としては有用であつた。フォトリソ発生剤をX線画像形成の際に酸硬化性樹脂系と使用する場合、感光性組成物中におけるフォトリソ発生剤の最低濃度は、同じフォトリソ発生剤を遠紫外線フォトリソ発生剤として使用する場合よりもずっと高くなければならないことがわかつた。X線画像形成感光性組成物中のフォトリソ発生剤の最低濃度が10重量%であり、一般的には10~50重量%の範囲で使用する。遠紫外線照射の代りにX線照射を行う場合

は、酸硬化性樹脂系中におけるフォトリソ発生剤の濃度はずつと高濃度にする必要があるがX線照射によるネガレジストから得られた画像の分解能は遠紫外線照射によるものよりも高い。X線は、0.1~10nmの範囲の非常に短かい波長を持つものなので、非常に高分解能の画像を形成することができる。このことについては、ワシントンD.C.にあるACSのACS Sys. シリーズ第219号 (1983号発行) の138~140頁に記載された、「イントロダクション

トウマイクロリソグラフィー (「Introduction to Microlithography」) を参照するとよい。ここには電子線および陽子線感度に対するX線感度についても述べら

れている。結論は、X線レジストが行う基本的放射線化学は他の種々な短波長放射線についてと同様であるということである。従つて、本発明のX線レジストは、他の短波長化学線に照射された場合にも有用であろう。

20,000ボルトで操作されるパラジウムのターゲットを含むX線源（Micronix社製）を用いて、本感光性組成物により0.2〜1ミクロン程度の非常に高い分解能のサブミクロン画像を形成することができた。

X線は典型的には、フォトレジスト内で、二次電子を発生すると見方が一般的である。これらの二次電子がフォト酸発生剤と作用して、酸硬化性樹脂の架橋を促進することのできるハロゲン酸をつくる。従つて、X線の外にも、選択されたX線感光性フォト酸発生剤を使用した本発明の感光性組成物は、電子線のような他の短波長の放射線を使用して画像を形成することもできる。感光性組成物に電子線を照射して画像を形成する場合は、極端に高い、0.1μ程度の分解能を必要とするフォトマスクを製造するのに利用できる。

上記のフォト酸発生剤と一緒に使用される酸硬化性樹脂系については、本発明者による係属中の米国特許出願第616,518号中にその詳細が記載されている。酸硬化性樹脂系は酸触媒および熱の存在下に架橋するポリマーを含有している。酸硬化性樹脂系は種々のアミノプラストおよびフェノプラストを、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミド基またはイミド基の複数を含有している化合物または低分子量ポリマーと組合せたものから製造することができる。アミノプラストとして適するものには、尿素・ホルムアルデヒド、メラミン・ホルムアルデヒド、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド、グリコリル・ホルムアルデヒド樹脂またはこれらの組合せを含む。アミノプラストは、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、ポリグルタールイミド、ポリ（メタ）アクリル酸コポリマー、塩基溶解性ポリアクリルアミドおよびポリメタクリルアミドコポリマー、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたはメタクリレートを含有しているコポリマー、部分加水分解ポリビニルアセテートから製造されたもののようなポリビニルアルコール、塩基溶解性スチレン・アリルアルコールコポリマーおよびこれらの混合物のような、反応性水素含有化合物と組合せて使用する。酸硬化性樹脂との組合せで使用される好ましい反応性水素含有化合物は、ヒドロキシル基、ヒドロキシル基に対してオルトまたはパラ位で芳香族環の求電子置換のための部位を含むノボラック樹脂であり、300〜100,000、好ましくは1,000〜20,000の範囲の平均分子量を持つものである。

酸硬化性樹脂系は、フェノプラスト樹脂と潜在的ホルムアルデヒド・発生化合物との組合せからも製造することができる。このような潜在的ホルムアルデヒド発生化合物としては、S-トリオキサン、N-（2-ヒドロキシエチル）オキサゾリジンおよびオキサゾリジニルエチルメタ

クリレートがある。

酸硬化性樹脂系は、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、Propasol® P、Propasol® B等のようなグリコールエーテル、メチルセルソルブ® アセテート、エチルセルソルブ® アセテートおよびPropasol® BアセテートやPropasol® Pのアセテート等のようなセルソルブ® エステル；トルエン、キシレン等のような芳香族炭化水素；メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のようなケトン；エチルアセテート、ブチルアセテート、イソブチルイソブチレート、ブチロラクトン等のようなエステル；ジメチルアセトアミド（DMAC）、N-メチルピロリジノン（NMP）、ジメチルホルムアミド（DMF）等のようなアミド；エチレンジクロリド、クロロベンゼン、オルト-ジクロロベンゼン等のような塩素化炭化水素；ニトロベンゼン、ジメチルスルホキシドおよびこれらの混合物のような適当な非反応性溶媒中に溶解する。感光性コーティング溶液は、通常、50重量%以上の溶媒、好ましくは65〜95重量%の溶媒を含有している。

本発明の遠紫外線感光性組成物は、アルカリ可溶性フェノール樹脂、アミノプラスト及びハロゲン化有機フォト酸発生化合物を含む酸硬化性樹脂系からなるネガフォトレジスト組成物であつて、該ハロゲン化有機フォト酸発生化合物は、該フォトレジスト組成物中に0.1〜10重量%含有され、210〜299nmの範囲の化学線を選択的に吸収するものであり、該酸硬化性樹脂系に相溶性であり、塩基性水溶液中で現像可能であり、昇温下で熱安定性ネガ画像を形成するよう酸硬化性樹脂系を架橋させるために遠紫外線で照射した際ハロゲン酸を発生できるものである。

本発明のX線感光性組成物は、アルカリ可溶性フェノール樹脂、アミノプラスト酸硬化性樹脂及びフォト酸発生化合物からなるネガフォトレジスト組成物であつて、フォト酸発生化合物は該フォトレジスト組成物中に10〜50重量%含有され、X線領域の化学線を吸収するものであり、該酸硬化性樹脂系に相溶性であり、塩基性水溶液中で除去可能であり、昇温下で熱安定性ネガ画像を形成するよう、酸硬化性樹脂系を架橋させるために遠X線に照射した際酸を発生できるものである。

下記の実施例は、表面に水で現像できる熱安定性のすぐれた高分解能のネガ画像をつくるために酸硬化性樹脂系との組合せでフォト酸発生剤を含有している感光性組成物を説明するためのものであり、これによつて本発明の範囲を限定することを意図するものではない。

〔実施例〕

実施例1

接触印刷による遠紫外線中でのネガ画像の形成

30%固形分のノボラック樹脂（溶液）、即ちShipley Co（シプレー社）製のXP-0103の100gに対して、0.60gのメチレート化メラミン・ホルムアルデヒドアミノプラ

ト、即ちCymel® 303と、0.73gのShipley Microposit® シンナー中に溶解した1,1-ビス [p-クロロフェニル] - 2,2,2-トリクロロエタンからなるフォト酸発生剤の10% 溶液を加え、次に24gのShipley Microposit® Type Aの シンナーを加えて、1.99%のフォト酸発生剤 (固形分の 重量による) と26.73%固形分を含んだ混合物を製造し た。混合物を25℃で5分間緩やかに攪拌し、均一な溶液 にした。3インチ直径のシリコンオキシドのウエファを ヘキサメチレンジシラザン (HMDS) で蒸気下塗りし、表 面の湿気を除去した。1.0mlのアリコートウエファ上 に3000pm/60秒でスピコートした。このウエファを強 制空気炉中に、90℃で30分間入れた。(即ちソフトベ ーキング)。このウエファを次にHybrid Technology Grou p Model No. L-84-5X接触印刷機を使用して、Shipley Ta rgetフォトマスクと接触するようにした。この塗膜にピ ーク波長258.5nmで帯の巾が28nmのAction Researchバン ドパスフィルターを備え付けた高圧水銀蒸気ランプ (50 0ワット) から254nmで化学線を照射した。このウエファ は、7.5mJ/cm²の放射線照射を受けた。露光してから、 フォトマスクを除去し、塗膜の照射された帯域中の酸潜 在画像を、強制空気炉中で90℃で30分間加熱すること によつて架橋させた。画像を塩基水溶液現像液、即ちShip ley Company製のMioroposit® 351の2容量部を3容量部 の脱イオン水で希釈して得た液中で緩やかに攪拌しなが ら20℃で2.75分間現像した。得られた画像は1.4μmの 厚さ (B) のものであつた。上記と同様のレジスト状況 で26%の固形分まで希釈し、実施例1の手順により処理 して0.7μmの行および語間の印刷版を製造した。

実施例2

市販の露光系の使用による遠紫外線中でのネガ画像の形成

実施例1と同様にして、2%の1,1-ビス [p-クロロフェニル] - 2,2,2-トリクロロエタンのレジスト溶液をつ くつた。このコーティング溶液をPerkin-Elmer research labs of South. Wilton. CTにとり、これからHMDS-前処 理済みの5インチ直径のシリコンオキシドウエファの上 に3500pmで45秒間スピコートした。この塗膜を90℃で 40分間、強制空気炉中で、Perkin-Elmer Micralign® 54 0aligner上で露光する前にソフトベーキングした。ピー ク波長が280nmでバンド幅が50nmの280nmバンドパスフ ィルターを、UVC遠紫外線ランプと配列したマスク/ウエ ファ系との間に置いた。このウエファを、放射線の走査 速度を変えることによつてウエファ表面を横切る5種の 照射量で露光した。Perkin-Elmerテストパターン (暗視 野マスク上) を、2.2, 3.9, 5.5, 7.2および8.8mJ/cm²の照 射量で塗膜に画像を形成するように使用した。露光され たウエファは実施例1と同様に処理して、ほぼ0.9μm の厚さの画像を製造した。

実施例3

X線を使用したネガ画像の形成

2%の1,1-ビス [p-クロロフェニル] - 2,2,2-トリク ロロエタンのレジスト溶液を10.00gのノボラック樹脂、 0.60gのCymel303、0.73gのShipley Microposit Thinner 中に溶解したフォト酸発生剤の10%溶液および2.40gの シンナーを混合することにより製造した。この溶液を、 実施例1に記載したようにして4インチウエファ上にス ピンコーティングし、Micronix Corp of Los Gatos. CA に入れる前に、焼付けを行つた。Micronixで、塗膜をプ ロトタイプのX線露光系統に入れる前に10分間脱イオン 水中で浸漬した。2.5kWのバリウム源を使用し、3 A で鮮明なX線ラインをつくる25kVで、X線の弱い広幅帯 上に重量した。Micronixテスト金属化フォトマスクを、 X線源とウエファステージの間に入れた。X線源に面し たマスクの側をヘリウム雰囲気中に曝し、反対側を通常 の雰囲気中に曝した。ウエファをマスクの下に40ミクロン の間隔をあけて配置し、ウエファ表面を覆うエアパー ジを使用して60分間照射した。これは131mJ/cm²の照射量 に相当した。93℃で23分間、後焼付けをした後、1.3μ mの厚さの塗膜を、照射されなかつた部分がShipley351 水性現像液/脱イオン水の3/2溶液中で透明になるまで (2~3分間) 現像すると、0.96μmの画像 (80%の初 期厚さが保たれた。) が得られる。

現像された塗膜は、慣用のDCOPAX線レジストに匹敵す る均一性と外側の縁にさらに薄い塗膜の環を持つもので あつた。

1.0μmバーは解像されず、これは露出オーバーを示 すものであるが、画像のプロファイルはDCOPAの場合 (この場合は斜めになりさらに丸くなつてゐる。) より も優れていた。

表1には、以下の実施例に相当するネガ画像を形成す るために酸硬化性樹脂との組合せで使用されるフォト酸 発生剤を示した。感光性組成物、塗膜形成およびネガ画 像でつくるのに使われた手順は遠紫外線については実施 例1において記載したのと同様であり、X線については 実施例2において記載したのと同様にし、変更するところ は表2~4に示した通りである。

表1; フォト酸発生剤

フォト酸発 生剤番号	化合物名
1.	1,1-ビス(p-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタン
2.	1,1-ビス(p-メトキシフェニル)-2,2,2-トリクロロエタン
3.	1,2,5,6,9,10-ヘキサブROMシクロデカン
4.	1,10-ジブROMデカン
5.	1,1-ビス(p-クロロフェニル)-2,2,2-ジクロロエタン
6.	4,4'-ジクロロ-2-(トリクロロメチル)ベンズヒドロール
7.	ヘキサクロロジメチルスルホン

15	15
フォト酸発 生剤番号	化合物名
8.	2-クロロ-6-(トリクロロメチル)ピリジ ン
9.	0,0'-ジエチル-0-(3,5,6-トリクロ ロ-2-ピリジル)ホスホロチオエート
10.	1,2,3,4,5,6-ヘキサクロロシクロヘキサ ン(B-異性体)
11.	N(1,1-ビス(p-クロロフェニル)2,2- トリクロロエチル)アセトアミド
12.	トリス(2,3-ジプロモプロピル)イソシア ヌレート
13.	1,1-ビス(p-クロロフェニル)-2,2-ジ クロロエチレン
14.	UVE1014オニウム塩(ゼネラルエレクトリッ ク社製)
15.	FC-508オニウム塩(3M社製の紫外線活性化 エポキシ硬化剤)
16.	トリクロロアセトアミド
17.	トリフルオロアセトアミド
18.	1,4-ジプロモブタノール
19.	0-ニトロベンズアルデヒド
20.	トリフルオロエチルフェノール
21.	ビス(0-ニトロベンジル)アゼレート
22.	2'-ニトロベンズアニリド
23.	1,1-ジクロロ-2,2-ビス(p-エチルフェ ニル)エタン
24.	トリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェ ート
25.	1,4-ビス(トリクロロメチル)ベンゼン
26.	トリス(2-クロロエチル)ホスフェート
27.	ジベンジルスルホキシド
28.	9-クロロメチルアントラセン

16	16
フォト酸発 生剤番号	化合物名
29.	α -テトラネオキシムp-トルエンスル ホネート

表2には遠紫外線照射を利用して、種々の遠紫外線フ
ォト酸発生剤を酸硬化性樹脂フォトレジストとの組合せ
で使用した場合の実験結果を示すものである。このよう
なフォトレジスト組成物では水性現像できる熱安定性の
すぐれた、高分解能のネガ画像を形成することができ
た。

10

20

30

表2 遠紫外線フォト酸発生剤を使用した感光性組成物

実施 例番 号	P.G. ①	重量% P.G.	AHRS ②	重量比 NOV/ア ミノ樹 脂	塗膜厚さ μm	露光		マス ク	後焼付け $^{\circ}\text{C}/\text{HRS}$	現像		熱処理 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$
						波長 (nm)	照射量 mJ/cm^2			分	希釈 (水による)	
4	1	25	NOV ③ C303 ④	5/1	0.7	254	1	R ⑤	90/0.5	—	0.5/1	351 —
5	1	10	NOV C303	5/1	2.7	254	63	3D ⑥	90/0.5	5.75	1/1	351 —
6	1	5	NOV C303	5/1	0.9	280	2.5	NEG. TONE	90/0.5	—	1.5/1	351 —
7	1	2	NOV C303	5/1	2.5	254	63	3D	90/0.5	1.6	1/1	351 —
8	1	5	NOV C303	5/1	0.9	280	3-4	POS. TONE	90/0.5	—	1.5/1	351 —
9	1	2	NOV C303	5/1	1.0	254	8	R	90/0.5	1.6	1.5/1	351 —
10	1	2	NOV C303	5/1	2.2	254	10	R	90/0.5 3.25	4.7	1.5/1	351 —
11	1	2	NOV C303	5/1	1.3	254	8	R	90/0.5	2.5	1.5/1	351 300/15
12	1	2	NOV C303	5/1	1.5	254	7.5	R	90/0.5	2.45	1.5/1	351 300/15
13	1	2	NOV C303	5/1	1.5	254	7.5	R	90/0.5	3.0	1.5/1	351 300/15
14	1	2	NOV C303	8/1	1.3	254	8	R	90/0.5	2.5	1.5/1	351 —

実施 例番 号	17				18							
	P.G. ①	重量% P.G.	AHRS②	重量比 NOV/ア ミノ樹 脂	塗膜厚さ μm	露光		マ ス ク	後焼付け ℃/HRS	現像		
						波長 (nm)	照射量 mJ/cm ²			分	希釈 (水による)	熱処理 ℃/分
15	1	2	NOV C303	8/1	1.4	254	7.5	R	90/0.5	2.0	1.5/1 351	300/15
16	1	2	NOV C303	4/1	1.5	254	8	R	90/0.5	3.0	1.5/1 351	—
17	1	2	NOV C303	4/1	1.5	254	7.5	R	90/0.5	2.2	1.5/1 351	300/15
18	1	2	NOV C303	2.7/1	1.6	254	8	R	90/0.5	2.7	1.5/1 351	—
19	1	2	NOV C303	2.7/1	1.6	254	7.5	R	90/0.5	1.8	1.5/1 351	300/15
20	1	2	NOV C303	1.9/1	1.7	254	8	R	90/0.5	2.0	1.5/1 351	—
21	1	2	NOV C303	1.9/1	1.7	254	7.5	R	90/0.5	1.5	1.5/1 351	300/15
22	1	2	NOV C303	1.6/1	1.9	254	8	R	90/0.5	1.5	1.5/1 351	—
23	1	2	NOV C303	1.6/1	1.7	254	7.5	R	90/0.5	1.0	1.5/1 351	—
24	1	1	NOV C303	5/1	2.5	254	63	3D	90/0.5	4.7	2/1 351	—
25	1	1	NOV C303	5/1	1.6	254	5	3D	90/0.5	2-3	2/1 351	—
26	1	1	NOV C303	5/1	2.6-2.8	254	60	3D	90/0.5	4.5	2/1 351	—
27	1	1	NOV C303	5/1	1.3	220	23	STEN.	90/0.5	—	1.5/1 351	—
28	1	1	NOV C303	5/1	1.3	220	115	STEN.	90/0.5	—	1.5/1 351	—
29	1	1	NOV B60 ^⑦	5/1	1.6	254	63	3D	90/0.5	1.2	2/1 351	—
30	1	1	NOV C1123 ^⑧	5/1	1.5	254	63	3D	90/0.5	7.5	2/1 351	—
31	1	1	PVP ^⑨ C303	5/1	1.9	254	10	3D	90/0.5	9.0	11/1 351	—
32	2	5	NOV C303	5/1	0.9	280	2.5	NEG. TONE	90/0.5	—	1.5/1 351	—
33	2	2	NOV C303	5.1	1.5	264	5	R	100/25 (℃/分)	5.5	1.5/1 351	—
34	2	2	NOV C303	5/1	1.5	254	9	R	90/0.5	2.2	1.5/1 351	—
35	2	2	NOV C303	5/1	1.5	254	4	R	110/15 (℃/分)	3.6	1.5/1 351	—
36	2	2	NOV C303	5/1	1.3	220	23	STEN	90/0.5	3.6	1.5/1 351	—
37	2	2	NOV C303	5/1	0.9	280	8-9	POS. TONE	90/0.5	—	1.5/1 351	—
38	2	2	NOV C303	5/1	1.0	254	3	R	90/0.5	1.9	1.5/1 351	—
39	2	1	NOV C303	5/1	1.6	254	63	3D	90/0.5	2.05	2/1 351	—
40	2	1	NOV C303	5/1	1.5	254	5	R	100/30	7.25	2/1 351	—
41	2	1	NOV C303	5/1	1.5	254	5	R	100/25	4.5	1.5/1 351	—
42	3	5	NOV C303	5/1	0.94	254	10	3D	90/30	3.0	2/1 351	—
43	3	5	NOV C303	5/1	0.9	280	10	NEG. TONE	90/30 (℃/分)	3.0	2/1 351	—
44	3	2	NOV C303	5/1	1.3	220	23	STEN.	90/30 (℃/分)	—	1.5/1 351	—
45	3	2	NOV C303	5/1	1.3	220	115	STEN.	90/30 (℃/分)	—	1.5/1 351	—
46	3	2	NOV C303	5/1	0.9	280	9-10	POS. TONE	90/30 (℃/分)	—	1.5/1 351	—
47	3	2	NOV C303	5/1	1.0	254	5	R	90/30 (℃/分)	1.2	1.5/1 351	—
48	4	5	NOV C303	5/1	0.91	254	10	3D	90/30 (℃/分)	2.3	2/1 351	—
49	5	5	NOV C303	5/1	1.0	254	10	3D	90/30 (℃/分)	4.0	2/1 351	—

実施 例番 号	19		重量比 NOV/ア ミノ樹 脂	20		露光		マ ス ク	後焼付け ℃/HRS	現像			熱処理 ℃/分
	P.G. ①	重量% P.G.	AHRS ②	塗膜厚さ μm	波長 (nm)	照射量 mJ/cm ²	分			分	希釈 (水による)	分	
50	5	5	NOV C303	5/1	1.0	254	20		90/30 (℃/分)	4.4	2/1	351	—
51	8	25	NOV C303	5/1	0.5	254	1	R	90/30 (℃/分)	—	0.5/1	351	—
52	6	25	NOV C303	5/1	1.0	254	1	R	90/30 (℃/分)	—	0.5/1	351	—
53	6	20	NOV C303	5/1	0.6	254	15	R	90/30 (℃/分)	—	0.5/1	351	—
54	6	15	NOV C303	5/1	0.6	254	2.5	R	90/30 (℃/分)	—	0.5/1	351	—
55	8	10	NOV C303	5/1	0.6	254	3.5	R	90/30 (℃/分)	—	0.5/1	351	—
56	6	5	NOV C303	5/1	1.0	254	10	NEG. TONE	90/30 (℃/分)	—	1.5/1	351	—
57	6	5	NOV C303	5/1	0.9	280	2.5	POS. TONE	90/30 (℃/分)	—	1.5/1	351	—
58	6	2	NOV C303	5/1	0.9	280	7.8	POS. TONE	90/30 (℃/分)	—	1.5/1	351	—
59	8	1.9	NOV C303	5/1	1.0	254	5.5	R	90/30 (℃/分)	1.9	1.5/1	351	—
60	7	5	NOV C303	5/1	1.0	254	1.0	3D	90/30 (℃/分)	4.2	2/1	351	—
61	8	5	NOV C303	5/1	1.0	254	1.0	3D	90/30 (℃/分)	2.5	2/1	351	—
62	9	5	NOV C303	5/1	1.0	254	1.0	3D	90/30 (℃/分)	3.0	2/1	351	—
63	10	5	NOV C303	5/1	1.0	254	1.0	3D	90/30 (℃/分)	1.8	2/1	351	—
64	11	5	NOV C303	5/1	1.0	254	6		90/30 (℃/分)	6.0	2/1	351	—
65	12	5	NOV C303	5/1	1.0	254	6		90/30 (℃/分)	2.2	2/1	351	—
66	12	5	NOV C303	5/1	0.9	280	10	NEG. TONE	90/30 (℃/分)	—	1.5/1	351	—
67	12	2	NOV C303	5/1	0.9	280	9-10	POS. TONE	90/30 (℃/分)	—	1.5/1	351	—
68	12	2	NOV C303	5/1	1.0	254	11.5	R	90/30 (℃/分)	1.5	1.5/1	351	—
69	12	2	NOV C303	5/1	1.0	254	11.0	R	90/30 (℃/分)	1.7	1.5/1	351	—
70	13	5	NOV C303	5/1	1.0	254	6		90/30 (℃/分)	3.8	2/1	351	—
71	14	5	NOV C303	5/1	1.0	254	9.6		90/0.5	3.4	2/1	351	—
72	14	5	NOV C303	5/1	2.9	254	2.0	3D	90/0.5	4.25	1/1	351	—
73	14	5	NOV C303	5/1	2.9	365	1000	3D	90/0.5	7.7	1.5/1	351	—
74	14	5	NOV C303	5/1	0.9	280	10	NEG. TONE	90/0.5	—	1.5/1	351	—
75	14	5	NOV C303	5/1	2.9	254	2.0	3D	90/0.5	3.4	1/1	351	—
76	14	5	NOV C303	5/1	2.9	365	1000	3D	90/0.5	7.7	1.5/1	351	—
77	14	5	NOV C303	5/1	0.9	280	10	NEG. TONE	90/0.5	—	1.5/1	351	—
78	14	4	NOV C303	5/1	2.8	365	2000	3D	90/0.5	3.75	1/1	351	—
79	14	4	NOV C303	5/1	10.5	254	150	3D	90/0.5	7.2	0.5/1	351	—
80	14	4	NOV C303	5/1	2.6	365	750	3D	90/0.5	3.5	2/1	351	—

実施例 番号	P.G. ①	重量% P.G.	AHRS ②	重量比 NOV/ア ミノ樹脂	塗膜厚さ μm	露光		マスク	後焼付け ℃/HRS	現像			熱処理 ℃/分
						波長 (nm)	照射量 mJ/cm ²			分	希釈 (水による)		
81	14	4	NOV C303	5/1	9.6	365	2800	3D	90/0.5	8.0	0.5/1	351	—
82	14	4	NOV C303	5/1	1.0	365	14155	R	90/0.5	2.2	1.5/1	351	—
83	14	2	NOV C303	5/1	0.9	280	10-18	POS. TONE	90/0.5	—	1.5/1	351	—
84	15	5	NOV C303	5/1	1.0	254	8.4		90/0.5	2.7	2/1	351	—
85	15	5	NOV C303	5/1	2.8	254	2.0	3D	90/0.5	4.0	1/1	351	—
86	15	5	NOV C303	5/1	2.7	365	1000	3D	90/0.5	3.7	1/1	351	—
87	15	4	NOV C303	5/1	9.2	365	2800	3D	90/0.5	9.5	0.5/1	351	—

① P.G.はフォト酸発生剤(表1のフォト酸発生剤の番号を参照)である。

② AHRSは酸硬化性樹脂系である。

③ NOVはShipley Co.(シブレー社)製XP103クレゾールホルムアルデヒドノボラック樹脂である。

④ C303はCymel 303である。

⑤ Rは実施例1のレギュラーフォトマスクである。

⑥ 3Dは本発明者による係属中の出願「マイクロプラスチックストラクチャーズおよびその製造法」による薄
化マスクである。

⑦ B60は、Beetle[®]60の尿素／ホルムアルデヒド樹脂

⑧ C1123は、Cymel[®]1123グリコルリル樹脂

⑨ PVPは、ポリビニルアルコール

表3には、表示した以外実施例1の実験手順に従って *物に関する比較実験結果を示したが、この場合、満足す
フォト酸発生剤と酸硬化性樹脂とを利用した感光性組成 * べきネガ画像を形成することができなかった。

表3 遠紫外線についての比較例

実施例 番号	P.G.	重量% P.G.	AHRS	重量比 NOV/ア ミノ樹脂	塗膜厚さ μm	露光		マスク	後焼付け ℃/HRS	現像			熱処理 ℃/分
						波長 (nm)	照射量 mJ/cm ²			分	希釈 (水による)		
88	16	5	NOV C303	5/1	0.96	254	10	3D	90/30	27	1/1	351	
89	17	5	NOV C303	5/1	0.94	254	10	3D	90/30	6.1	1/1	351	
90	18	5	NOV C303	5/1	0.98	254	10	3D	90/30	1.9	1/1	351	
91	19	5	NOV C303	5/1	0.90	254	10	3D	90/30	1.6	2/1	351	
92	20	5	NOV C303	5/1	0.95	254	10	3D	90/30	3.6	2/1	+	
										2.5	1/1	351	
93	21	5	NOV C303	5/1	0.91	254	10	3D	90/30	1.4	2/1	351	
94	22	5	NOV C303	5/1	0.97	254	10	3D	90/30	1.3	2/1	351	
95	23	5	NOV C303	5/1	1.0	254	10	3D	90/30	4.5	2/1	351	
96	24	5	NOV C303	5/1	1.0	254	36		90/30	2.8	2/1	351	
97	25	5	NOV C303	5/1	1.0	254	60		90/30	2.4	5/1	351	
98	26	5	NOV C303	5/1	1.0	254	60		90/30	1.2	2/1	351	
99	27	5	NOV C303	5/1	0.96	254	10	3D	90/30	1.9	2/1	351	
100	28	2	NOV C303	5/1	1.3	254	150		90/30	10	2/1	351	
101	28	2	NOV C303	5/1	1.3	254	200		90/30	10	2/1	351	
102	29	4	NOV C303	5/1	0.9	254	60		90/30	5	2/1	351	

表4には、X線照射によるフォト酸発生剤と酸硬化性
樹脂とを使用した感光性組成物についての実験結果を示

すが、この場合は熱安定性のすぐれた、水性現像できる
ネガ画像を形成することができた。

表4 X線フォト酸発生剤を利用した感光性組成物

実施例番号	P.G.	重量% P.G.	AHRS	重量比 NOV/ア ミノ樹脂	塗膜厚さ μm	露光		A.E. ^⑩	後焼付け $^{\circ}\text{C}/\text{HRS}$	現像	
						波長 nm	照射量 mJ/cm^2			分	希釈 (水による)
103	1	25	NOV C303	5/1	0.99	3	11	3/O ₂	90/30	4	0.5/1 351
104	1	30	NOV C303	5/1	1.12	3	11	3/O ₂	90/30	6	0.5/1 351
105	1	25	NOV C303	5/1	0.86	3	11	空気	90/30	3.9	0.5/1 351
106	1	25	NOV C303	5/1	0.85	3	33	空気	90/30	5	0.5/1 + 1.25 R 351
107	1	20	NOV C303	5/1	0.94	3	11	3/O ₂	90/30	4	0.5/1 351
108	1	20	NOV C303	5/1	0.80	3	11	3/O ₂	90/30	2.5	0.5/1 351
109	1	20	NOV C303	5/1	0.80	3	11	3/O ₂	100/30	2.2	0.5/1 351
110	1	20	NOV C303	5/1	0.80	3	11	水浸漬+空気	90/30	2.40	5/1 351
111	1	20	NOV C303	5/1	0.80	3	11	水浸漬+空気	100/30	2.2	0.5/1 351
112	1	15	NOV C303	5/1	0.89	3	11	3/O ₂	90/30	2.4	0.5/1 351
113	1	5	NOV C303	5/1	10-1.2	3		He	90/30	-	1.5/1 351
114	1	5	NOV C303	5/1	10-1.2	3	52	3/O ₂	90/23	-	0.5/1 351
115	1	2	NOV C303	5/1	10-1.2	3	131	3/O ₂	90/45	-	0.5/1 351
116	1	2	NOV C303	5/1	10-1.2	3	131	空気	90/23	-	0.5/1 351
117	1	2	NOV C303	5/1	10-1.2	3	131	水浸漬+空気	95/23	-	0.5/1 351
118	2	25	NOV C303	5/1	1.1	3	11	空気	90/30	0.25	0.5/1 351
119	2	25	NOV C303	5/1	0.96	3	33	空気	90/30	2.25	0.5/1 + 3.5 R 351
120	2	2	NOV C303	5/1	1.0-1.2	3		He	90/30	-	1.5/1 351
121	6	25	NOV C303	5/1	0.97	3	33	空気	90/30	1.2	0.5/1 351 3.9 +NEAT
122	6	25	NOV C303	5/1	0.95	3	33	空気	90/30	8.75	0.5/1 351
123	6	2	NOV C303	5/1	1.0-1.2	3	131	空気	95/25	8.75	1.5/1 351
124	9	2	NOV C303	5/1	1.0-1.2	3	3	He	90/30		1.5/1 351
125	10	2	NOV C303	5/1	1.0-1.2	3	3	He	90/30		0.5/1 351
126	12	25	NOV C303	5/1	0.94	3	11	3/O ₂	90/30	3	0.5/1 351
127	12	2	NOV C303	5/1	1.0-1.2	3	11	He	90/30		1.5/ 351
128	24	25	NOV C303	5/1	0.94	3	33	空気	90/30	0.75	0.5/1 351
129	11	2	NOV C303	5/1	1.0-1.2	3	33	He	90/30	-	1.5/1 351

⑩ AEは周囲露光を意味する。

表5には、実施例3の実験手順に従って、X線フォト酸発生剤と酸硬化性樹脂を利用した感光性組成物についての比較実験結果を示すが、この場合は満足すべき画像を得ることができなかった。

表5-X線についての比較例

実施例番号	P.G.	重量% P.G.	AHRS	重量比 NOV/ア ミノ樹脂	塗膜厚さ μm	露光		A.E.	後焼付け $^{\circ}\text{C}/\text{HRS}$	現像	
						波長 nm	照射量 mJ/cm^2			分	希釈 (水による)
130	26	25	NOV C303	5/1	0.87	3	11	3/O ₂	90/30 ($^{\circ}\text{C}/\text{分}$)	0.25	1.5/1 351

【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第64条の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成14年3月25日（2002. 3. 25）

【公告番号】特公平8—3635

【公告日】平成8年1月17日（1996. 1. 17）

【年通号数】特許公報8—91

【出願番号】特願昭62—4214

【特許番号】特許第2141494号（P2141494）

【国際特許分類第7版】

G03F 7/038 505
7/004 503
7/029
7/40 501

【F I】

G03F 7/038 505
7/004 503
7/029
7/40 501

【手続補正書】

1 「特許請求の範囲」の項を「1. アルカリ可溶性フェノール樹脂、アミノプラスト及びハロゲン化有機フォト酸発生化合物を含む酸硬化性樹脂系からなるネガフォトレジスト組成物であって、該ハロゲン化有機フォト酸発生化合物は、該フォトレジスト組成物中に全固形分の0. 1～10重量%含有され、210～299nmの範囲の化学線を吸収するものであり、該酸硬化性樹脂系に相溶性であり、塩基性水性溶液中で現像可能であり、かつ昇温下で熱安定性ネガ画像を形成するよう酸硬化性樹脂系を架橋させるために遠紫外線で照射した際ハロゲン酸を発生できるものである、前記ネガフォトレジスト組成物。

2. ハロゲン化有機フォト酸発生化合物が遠紫外線の照射量が10mJ/cm²以上である場合に、組成物中に全固形分の0. 1～10重量%の濃度で存在している特許請求の範囲第1項記載のネガフォトレジスト組成物。

3. ハロゲン化有機フォト酸発生化合物が遠紫外線の照射量が10mJ/cm²以上の場合において、組成物中に全固形分の0. 1～5重量%の範囲で存在している特許請求の範囲第2項記載のネガフォトレジスト組成物。

4. ハロゲン化有機フォト酸発生化合物が
1, 1-ビス [p-クロロフェニル] -2, 2, 2-トリクロロエタン;

1, 1-ビス [p-メトキシフェニル] -2, 2, 2-トリクロロエタン;

1, 2, 5, 6, 9, 10-ヘキサブロモシクロデカン;

1, 10-ジブロモデカン;

1, 1-ビス [p-クロロフェニル] -2, 2-ジクロ

ロエタン;

4, 4'-ジクロロ-2-(トリクロロメチル)ベンズヒドロールまたは1, 1-ビス (クロロフェニル) 2, 2, 2-トリクロロエタノール;

ヘキサクロロジメチルスルホン;

2-クロロ-6-(トリクロロメチル)ピリジン;

O, O-ジエチル-O-(3, 5, 6-トリクロロ-2-ピリジル)ホスホロチオエート;

1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサクロロシクロヘキサン;

N(1, 1-ビス [p-クロロフェニル] -2, 2, 2-トリクロロエチル)アセトアミド;

トリス [2, 3-ジブロモプロピル]イソシアヌレート;

1, 1-ビス [p-クロロフェニル] -2, 2-ジクロロエチレン;

およびこれらの異性体、類似体、同族体および残留化合物からなる群から選択されたハロゲン化有機化合物である特許請求の範囲第1項記載のネガフォトレジスト組成物。

5. ハロゲン化有機フォト酸発生化合物が1, 1-ビス [p-クロロフェニル] -2, 2, 2-トリクロロエタン、1, 1-ビス [p-メトキシフェニル] -2, 2, 2-トリクロロエタン、1, 1-ビス [p-クロロフェニル] -2, 2, 2-トリクロロエタノール、トリス [2, 3-ジブロモプロピル]イソシアヌレートおよびこれらの異性体、類似体、同族体および残留化合物からなる群から選択されたものである特許請求の範囲第4項記載のネガフォトレジスト組成物。

6. アルカリ可溶性フェノール樹脂、アミノプラスト酸硬化性樹脂及びハロゲン化有機フォト酸発生化合物からなるネガフォトレジスト組成物であって、ハロゲン化有機フォト酸発生化合物は該フォトレジスト組成物中に全固形分の10～50重量%含有され、X線領域の化学線を吸収するものであり、該酸硬化性樹脂系に相溶性であり、塩基性水性溶液で除去可能であり、かつ昇温下で熱安定性ネガ画像を形成するよう、酸硬化性樹脂系を架橋させるためにX線に照射した際酸を発生できるものである、前記ネガフォトレジスト組成物。

7. 酸硬化性樹脂と、

1, 1-ビス [p-クロロフェニル] -2, 2, 2-トリクロロエタン；

4, 4'-ジクロロ-2- (トリクロロメチル) ベンズ

ヒドロール；

O, O-ジエチル-O- (3, 5, 6-トリクロロ-2-ピリジル) ホスホロチオエート；

1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサクロロシクロヘキサン (B-異性体)；

N (1, 1-ビス [p-クロロフェニル] -2, 2, 2-トリクロロエチル) アセトアミド；

トリス [2, 3-ジブロモプロピル] イソシアヌレート；および

トリス [2, 3-ジクロロプロピル] ホスフェートからなる群から選択されたハロゲン化有機フォト酸発生化合物の全固形分の10重量%以上からなる特許請求の範囲第6項記載のネガフォトレジスト組成物。」と補正する。